

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001480

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-030412  
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月    6 日  
Date of Application:

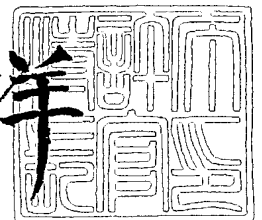
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 3 0 4 1 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 4 - 0 3 0 4 1 2 ]

出      願      人                      旭電化工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 AA0404  
【提出日】 平成16年 2月 6日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08L 75/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼 2 0 番地 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 永松 保  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼 2 0 番地 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 村野 文明  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000387  
    【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100076532  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 羽鳥 修  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013398  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9711274

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ジイソシアネートを必須成分とし、他のポリイソシアネート化合物を任意成分としてなるポリイソシアネート成分(a)、平均分子量 5 0 0 ~ 5 0 0 0 のポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールを必須成分とし、他のポリオール化合物を任意成分としてなるポリオール成分(b)、モノアミン化合物を必須成分とし、ジアミン化合物を任意成分としてなるアミン成分(c)、カルボキシル基中和剤成分(d)及び水(e)から得られる水分散型ポリウレタン組成物。

**【請求項 2】**

自動車用中塗塗料に用いる請求項 1 に記載の水分散性ポリウレタン組成物。

**【請求項 3】**

アミン成分がモノアミン化合物とジアミン化合物からなる請求項 1 又は 2 に記載の水分散性ポリウレタン組成物。

**【請求項 4】**

ポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基のモル数に対するポリオール成分(b)のヒドロキシル基とアミン成分(c)のアミノ基のモル数の和が 0. 5 0 ~ 2. 0 倍の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水分散性ポリウレタン組成物。

**【請求項 5】**

アミン成分(c)中のジアミン化合物の含有量が 5 ~ 9 9 モル%である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水分散性ポリウレタン組成物。

**【請求項 6】**

アミン成分(c)中のモノアミン化合物がアルカノールアミンである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水分散性ポリウレタン組成物。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】水分散型ポリウレタン組成物

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定の構成からなる水分散型ポリウレタン組成物に関するものであり、詳しくは、平均分子量500～5000のポリカーボネートジオール、カルボキシル基含有ジオール、ジイソシアネート化合物、モノアミン化合物、カルボキシル基中和剤を必須原料として得られる下地密着性と耐衝撃性の付与効果に優れた水分散型ポリウレタン組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車の塗装は、通常、電着板上に、多層塗装が施されており、例えば、中塗層、ベースコート層及びトップコート層により構成されている。近年、環境負荷や労働衛生の観点から、中塗層、ベースコートの水系化が検討されている。また、中塗層には、最終的に上質な仕上がり外観を得るための下地調製機能が必要であり、また、耐チップング特性にかかわる耐衝撃性も求められている。

## 【0003】

上記の問題を解決するために、中塗塗料に水分散型樹脂組成物の使用が検討されている。例えば、特許文献1には、ポリエステルエマルジョンと脂肪族ポリイソシアネート付加物を用いた水性塗料が報告されており、特許文献2には、ポリウレタンエマルジョンとアクリルエマルジョンを用いた自動車用耐チップング塗料が報告されており、特許文献3には、エチレンとカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを主成分とする共重合樹脂とポリウレタンを用いた耐チップング性水性塗料が報告されている。また、特許文献4には、ポリシロキシ基を有するポリマー、エチレン性不飽和モノマーとカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを主成分とする共重合樹脂、水性ポリウレタンを用いた水性塗料組成物が報告されている。

## 【0004】

【特許文献1】特開平8-209066号公報

【特許文献2】特開平7-166093号公報

【特許文献3】特開平6-9925号公報

【特許文献4】特開2000-119556号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

自動車の水性中塗塗料用いられる水分散型ポリウレタンに求められる性質は、塗料に対して十分な耐チップング性を付与することができるものである。そのためには、水分散型ポリウレタン自身が、下地に対する密着強度が優れ、耐衝撃性を付与し得る塗膜物性を有することが有効であると考えられる。また、他の樹脂と混合して使用することを想定し、水分散型ポリウレタン組成物としての固形分濃度が大きい状態でも分散性を損なわないことも必要である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者等は、検討を重ねた結果、特定の成分の水分散型ポリウレタン組成物が上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

## 【0007】

本発明は、ジイソシアネートを必須成分とし、他のポリイソシアネート化合物を任意成分としてなるポリイソシアネート成分(a)、平均分子量500～5000のポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールを必須成分とし、他のポリオール化合物を任意成分としてなるポリオール成分(b)、モノアミン化合物を必須成分とし、ジアミン化合物を任意成分としてなるアミン成分(c)、カルボキシル基中和剤成分(d)及び水(

e) から得られる水分散型ポリウレタン組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の水分散型ポリウレタン組成物は、これを与える塗膜の下地密着性と塗膜物性が良好であり、塗料に対して十分な耐衝撃性付与効果を示す。本発明の水分散性ポリウレタン組成物は、自動車中塗塗料の部材として好適ある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に係るポリイソシアネート成分(a)の必須成分であるジイソシアネートは、特に制限を受けず、周知一般のジイソシアネートを一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4及び/又は(2, 4, 4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネートとしては、得られるポリウレタン分子及びこれから得られる塗膜の耐加水分解性に優れるので、脂環式ジイソシアネートが好ましく、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートがより好ましい。

【0010】

上記のジイソシアネートは、カルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよく、各種のブロック剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。また、ポリイソシアネート成分(a)における、ジイソシアネートの含有量(質量%)は、50%より小さいと中塗塗料に対する相溶性が悪化するおそれがあるので50%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。

【0011】

本発明に係るポリイソシアネート成分(a)の任意成分である他のポリイソシアネート化合物とは、1分子中にイソシアネート基を3つ以上有するポリイソシアネートである。例えば、上記例示のジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、ビウレット三量化物、トリメチロールプロパンアダクト化物等；トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタントライイソシアネート等の三官能以上のイソシアネート等が挙げられ、これらのイソシアネート化合物はカルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよく、各種のブロック剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

【0012】

本発明に係るポリオール成分(b)において、必須成分であるポリカーボネートジオールの平均分子量は500~5000である。平均分子量が500より小さいと、下地に対する十分な塗膜の密着性が得られなくなり、5000を超えると水分散性ポリウレタンの分散安定性の低下や塗膜の耐衝撃性が不足する。また、ポリカーボネートジオール原料のジオールについては特に制限を受けず、エチレングリコール、1, 2-プロパングジオール、1, 3-プロパングジオール、2-メチル-1, 3-プロパングジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパングジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングジオールアルコール等の低分子ジオールを任意に選択することができるが、低コストで入手が容易な

1, 6-ヘキサンジオールが好ましい。

【0013】

ポリオール成分 (b) において、必須成分であるカルボキシル基含有ジオールは、ポリウレタン分子に親水性基を導入するために用いる。親水性基は、中和されたカルボキシル基である。具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸が挙げられる。

【0014】

また、ポリオール成分 (b) の任意成分である他のポリオール化合物としては、特に制限を受けず、周知一般のポリオールを一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該ポリオールとしては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコンポリオール、エステル結合を有するポリオールが挙げられる。

【0015】

上記の低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール類、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等脂環式ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のアルコール類が挙げられる。

【0016】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、上記の低分子ポリオールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0017】

シリコンポリオールとしては、分子中に、シロキサン結合を有する末端がヒドロキシル基のシリコンオイル類等が挙げられる。

【0018】

エステル結合を有するポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

【0019】

上記のポリエステルポリオールとしては、上記に例示の低分子多価アルコールと該多価アルコールの化学量論的量より少ない量の多価カルボン酸又はそのエステル、無水物、ハライド等のエステル形成性誘導体との直接エステル化反応及び／又はエステル交換反応により得られるものが挙げられる。多価カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-ジカルボキシルメチレンシクロヘキサン、ナジック酸、メチルナジック酸等の脂環式ジカルボン酸類、トリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体等のトリカルボン酸類などの多価カル

ボン酸、これらの多価カルボン酸の酸無水物、該多価カルボン酸のクロライド、プロマイド等のハライド、該多価カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、アミルエステル等の低級エステルや、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

#### 【0020】

本発明に係るポリオール成分 (b) の組成比において、平均分子量 500~5000 のポリカーボネートジオールは、50 質量%より小さいと十分な強度を得られない場合があり、97 質量%を超えると得られるポリウレタンの水分散性が悪化するおそれがあるので、50~97 質量%が好ましく、75~95 質量%がより好ましい。また、カルボキシル基含有ジオールの含有量は、3 質量%より小さいと十分な水分散性が得られない場合があり、30 質量%を超えると得られる塗膜の強度や耐水性が悪化するおそれがあるので、3~30 質量%が好ましく、5~25 質量%がより好ましい。

#### 【0021】

本発明に係るアミン成分 (c) において、必須成分であるモノアミン化合物は、特に制限を受けず、周知一般のモノアミン化合物を一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該モノアミン化合物としては、エチルアミン、プロピルアミン、2-プロピルアミン、ブチルアミン、2-ブチルアミン、第三ブチルアミン、イソブチルアミン等のアルキルアミン；アニリン、メチルアニリン、フェニルナフチルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン；シクロヘキサンアミン、メチルシクロヘキサンアミン等の脂環式アミン；2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミン等のエーテルアミン；エタノールアミン、プロパノールアミン、ブチルエタノールアミン、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロピルエタノールアミン、ジプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。中でもアルカノールアミンがポリウレタン分子に対して良好な水分散安定性を与えるので好ましく、2-アミノエタノール、ジエタノールアミンが低コストなのでより好ましい。

#### 【0022】

本発明に係るアミン成分 (c) において、任意成分であるジアミン化合物は、特に制限を受けず、周知一般のジアミン化合物を一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の前記例示の低分子ジオールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものである低分子ジアミン類；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリエーテルジアミン類；メンセンジアミン、イソホロレンジアミン、ノルボルネンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の脂環式ジアミン類；m-キシレンジアミン、 $\alpha$ -(m/p アミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ジアミン類；ヒドラジン；上記のポリエステルポリオールに用いられる多価カルボン酸で例示したジカルボン酸とヒドラジンの化合物であるジカルボン酸ジヒドラジド化合物が挙げられる。これらジアミン化合物の中では、低分子ジアミン類が低コストであるので好ましく、エチレンジアミンがより好ましい。

#### 【0023】

本発明に係るアミン成分 (c) の組成比において、任意成分であるジアミン化合物の含有量は、5 モル%より小さいと十分な塗膜強度が得られない場合があり、95 モル%を超



えると、ポリウレタンの分子量が大きくなり、水に対する分散安定性が悪くなる場合があるので、5～95モル%が好ましく、5～50%がより好ましい。

#### 【0024】

本発明に係るカルボキシル基中和剤成分(d)に使用される中和剤は、カルボキシル基と反応性し、親水性の塩を形成する塩基性化合物である。例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン類、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、N,N-ジプロピルエタノールアミン、1-ジメチルアミノ-2-メチル-2-プロパノール等のN,N-ジアルキルアルカノールアミン類、N-アルキル-N,N-ジアルカノールアミン類、トリエタノールアミン等のトリアルカノールアミン類等の3級アミン化合物、アンモニア、トリメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。中でも、得られる水分散型ポリウレタン組成物の分散安定性が良好であるので、3級アミン化合物が好ましい。

#### 【0025】

本発明の水分散性ポリウレタン組成物には、上記(a)～(e)の他に、ポリウレタン分子に分岐や架橋構造を与える内部分岐剤及び内部架橋剤を用いてもよい。これらの内部分岐剤及び内部架橋剤としては、メラミン、メチロールメラミン等が挙げられる。

#### 【0026】

本発明の水分散性ポリウレタン組成物において、その製造方法については、特に制限を受けず、周知一般の方法を適用することができる。製造方法としては、反応に不活性且つ水との親和性の大きい溶媒中でプレポリマー又はポリマーを合成してから、これを水にフィードして分散させる方法が好ましい。例えば、ポリイソシアネート成分(a)、ポリオール成分(b)からプレポリマーを合成して、これを水中でアミン成分成分(c)と反応させる方法(イ)、ポリイソシアネート成分(a)、ポリオール成分(b)及びアミン成分(c)からポリマーを合成して、これを水中にフィードして分散させる方法(ロ)が挙げられる。また、中和剤成分は、予めフィードする水中に加えておいてもよく、フィードの後で加えてもよい。

#### 【0027】

上記の製造方法については、(イ)の方法が組成、反応の制御が容易で、良好な分散性を得られるので好ましい。

#### 【0028】

上記の好適な製造方法に使用される反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計量に対して、3～100質量%が用いられる。

#### 【0029】

上記の製造方法において、その配合比は、特に制限を受けるものではない。該配合比は、反応させる段階でのポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(b)及びアミン成分(c)中のイソシアネート反応基とのモル比に置き換えることができる。概モル比については、分散しているポリウレタン分子中に未反応のイソシアネート基が不足すると塗料として用いたときに塗膜密着性や塗膜強度が低下する場合があります、過剰に存在すると未反応イソシアネート基が、塗料の分散安定性や物性に影響を及ぼす場合があるので、イソシアネート基1に対して、イソシアネート反応性基は0.5～2.0が好ましい。また、ポリオール成分(b)中のイソシアネート反応性基のモル比は、ポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基1に対して0.3～1.0が好ましく、0.5～0.9がより好ましい。また、アミン成分(c)中のイソシアネート反応性基のモル比は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基1に対して、0.1～1.0が好ましく、0.2～0.5がより好ましい。

#### 【0030】

また、カルボキシル基中和剤成分(d)による、中和率は、得られる水分散型ポリウレ

タン組成物に対し、十分な分散安定性を与える範囲に設定する。ポリオール成分(a)中のカルボキシル基のモル数1に対して、0.5~2.0倍当量が好ましく、0.7~1.5倍当量がより好ましい。

#### 【0031】

本発明の水分散性ポリウレタン組成物の状態としては、エマルション、サスペンション、コロイダル分散液、水溶液等である。分散性を安定させるために、界面活性剤等の乳化剤を1種類又は2種類以上用いてもよい。水中に粒子が分散しているエマルション、サスペンション、コロイダル分散液の場合の粒子径については、特に制限を受けないが、良好な分散状態を保つことができるので1 $\mu$ m以下が好ましく、500nm以下がより好ましい。

#### 【0032】

上記の乳化剤としては、水分散性ポリウレタンに使用される周知一般のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系界面活性剤、反応性界面活性剤等を使用することができる。これらを使用する場合は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤がコストも低く、良好な乳化が得られるので好ましい。

#### 【0033】

上記のアニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート等アンモニウムドデシルサルフェート等のアルキルサルフェート類；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノレート；スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミノレート、トルエタノールアミンアビエレート等の脂肪酸塩；ナトリウムベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルアリアルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩などが挙げられる。

#### 【0034】

上記のノニオン性界面活性剤としては、炭素数1~18のアルコールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキレングリコール及び／又はアルキレンジアミンのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

#### 【0035】

上記のノニオン性界面活性剤を構成する炭素数1~18のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、第三ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、第三アミルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、デカンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられ、アルキルフェノールとしては、フェノール、メチルフェノール、2,4-ジ第三ブチルフェノール、2,5-ジ第三ブチルフェノール、3,5-ジ第三ブチルフェノール、4-(1,3-テトラメチルブチル)フェノール、4-イソオクチルフェノール、4-ノニルフェノール、4-第三オクチルフェノール、4-ドデシルフェノール、2-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノール、4-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノール、ナフトール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられ、アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられ、アルキレンジアミンとしては、これらのアルキレングリコールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものが挙げられる。また、エチレンオキサイド及びブ

ロピレンオキサイド付加物とは、ランダム付加物でもブロック付加物でもよい。

【0036】

上記のカチオン性界面活性剤としては、1級～3級アミン塩、ピリジニウム塩、アルキルピリジニウム塩、ハロゲン化アルキル4級アンモニウム塩等の4級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0037】

これらの乳化剤を使用する場合の使用量は、特に制限を受けず任意の量を使用することができるが、ポリウレタン化合物1に対する質量比で0.05より小さいと十分な分散性が得られない場合があり、0.3を超えると水分散性ポリウレタン組成物から得られる塗膜等の耐水性、強度、伸び等の物性が低下するおそれがあるので0.01～0.3が好ましく、0.05～0.2がより好ましい。

【0038】

また、本発明の水分散ポリウレタン組成物において、その固形分は、特に制限を受けず、任意の値を選択できる。該固形分は10～70質量%が分散性と塗装性が良好なので好ましく、20～60質量%がより好ましい。

【0039】

本発明の水分散型ポリウレタン組成物に分散しているポリウレタンの平均分子量については、特に制限を受けず、水系塗料としての分散性及び良好な塗膜を与える範囲を選択することができる。平均分子量については5000～200000が好ましく、10000～50000がより好ましい。また、水酸基価については特に制限を受けない。この値は、通常、樹脂1g当たりのKOH消費量(mg)で1～100である。

【0040】

また、本発明の水分散型ポリウレタン組成物の物性については、より良好な耐チップング性を与えるものが好ましい。このためには、衝撃の緩衝作用とエネルギー伝播の面から伸びと抗張力のバランスが重要である。伸びが大きく抗張力の小さいものは、チップングによる傷を大きくする傾向があり、伸びが小さく抗張力の大きいものはチップングによる傷を深くする傾向がある。本発明のポリウレタン組成物において、良好な耐チップング性を与える範囲は、25℃で12時間の乾燥後120℃で1時間の熱硬化により成形した厚さ150 $\mu$ mのダンベル形状2号片のテストスピード500mm/分、スパン間40mmの条件での25℃における引っ張り試験による抗張力が10～100MPaであり、伸び率が100～1000%であって、抗張力(MPa)/伸び(%)の値が0.01～0.5の範囲である。

【0041】

また、本発明の水分散型ポリウレタン組成物には、必要に応じて、周知一般に用いられる各種添加剤を用いてもよい。該添加剤としては、例えば、顔料、染料、造膜助剤、硬化剤、シランカップリング剤、ブロッキング防止剤、度調整剤、レベリング剤、泡剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、耐熱性付与剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強剤、触媒、揺変剤、抗菌剤、防カビ剤、防腐触剤等が挙げられる。

【0042】

特に、本発明の水分散性ポリウレタン組成物は、主に自動車外装に用いられるので、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤を使用するのが好ましい。

【0043】

ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメチルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメチルメタ

クリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブromoエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジールオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

#### 【0044】

紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、

2-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-C12~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン等の2-(2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-1,3,5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ第三ブチルフェニル-3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ , $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

#### 【0045】

リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,5-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1,4-シクロヘキサンジメチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,5-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C12-15混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4,4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1,1,3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2-[(2,4,7,9-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピ

ン-6-イル) オキシ] エチル) アミン、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール・2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

#### 【0046】

フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ジステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、トリデシル・3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、4, 4'-チオビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) -s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス [3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス (2, 6-ジ第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、ビス [2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3- (3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-アクロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、3, 9-ビス [2- (3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシンナモイルオキシ) -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、トリエチレングリコールビス [ $\beta$ - (3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート] 等が挙げられる。

#### 【0047】

硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ ( $\beta$ -ドデシルメルカプトプロピオネート) 等のポリオール  $\beta$ -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

#### 【0048】

ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のそれぞれの使用量は、本発明の水分散性ポリウレタン組成物の固形分100質量部に対して0.001質量部より小さいと十分な添加効果を得られない場合があり、10質量部より大きいと分散性や塗装物性に影響を及ぼすおそれがあるので0.001~10質量部が好ましく、0.01~5質量部がより好ましい。また、これらのヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤の添加方法は、ポリオール成分に添加する方法、プレポリマーに添加する方法、水分散時に水相に添加する方法、水分散後に添加する方法が挙げられるが、操作が容易なのでポリオール成分に添加する方法、プレポリマーに添加する方法が好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0049】

以下、製造実施例、評価例、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

#### 【0050】

[製造実施例1] 水分散型ポリウレタン組成物No. 1の製造

分子量 2000 の 1, 6-ヘキサンジオールから得られるポリカーボネートジオール 0.26 モル部、イソホロンジソシアネート 1.0 モル部、ジメチロールプロピオン酸 0.36 モル部、これらの全質量の 39 質量% の N-メチル-2-ピロリドン を反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125℃ で 2 時間反応させた後にトリエチルアミン 0.47 モル部を加え、更に 1 時間攪拌してプレポリマーを得た。シリコン系消泡剤 SE-21 (ワッカーシリコン社製) 0.05 g を溶解した 120 g の水に、上記で得られたプレポリマー 100 g を 15 分で滴下した。その後、モノエタノールアミン 2.4 g を加え、さらに、IR 測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで 40℃ で攪拌して、固形分 31.5% の水分散型ポリウレタン組成物 No. 1 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を下記条件の GPC 分析により測定したところ、22000 であった。

分子量測定条件: カラム; TSKgel G4000 G3000 G2000、溶離液; THF、流量; 1.000 ml/分、検出: UV (245 nm)、標準物質: PST

#### 【0051】

〔製造実施例 2〕水分散型ポリウレタン組成物 No. 2 の製造

分子量 2000 の 1, 6-ヘキサンジオールから得られるポリカーボネートジオール 0.26 モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 1.0 モル部、ジメチロールプロピオン酸 0.36 モル部、これらの全質量の 40 質量% の N-メチル-2-ピロリドン を反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125℃ で 2 時間反応させ、プレポリマーを得た。シリコン系消泡剤 SE-21 (ワッカーシリコン社製) 0.25 g、トリエチルアミン 22.0 g、エチレンジアミン 0.315 g、モノエタノールアミン 5.35 g を溶解した 600 g の水に、上記で得られたプレポリマー 500 g を 15 分で滴下した。さらに IR 測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで 40℃ で 30 分攪拌して、固形分 32.0% の水分散型ポリウレタン組成物 No. 2 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 30000 であった。

#### 【0052】

〔製造実施例 3〕水分散型ポリウレタン組成物 No. 3 の製造

分子量 2000 の 1, 6-ヘキサンジオールから得られるポリカーボネートジオール 0.26 モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 1.0 モル部、ジメチロールプロピオン酸 0.36 モル部、これらの全質量の 39 質量% の N-メチル-2-ピロリドン を反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125℃ で 2 時間反応させ、プレポリマーを得た。シリコン系消泡剤 SE-21 (ワッカーシリコン社製) 0.05 g、トリエチルアミン 3.94 g、エチレンジアミン 0.31 g、モノエタノールアミン 1.78 g を溶解した 120 g の水に、上記で得られたプレポリマー 100 g を 15 分で滴下した。さらに IR 測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで 40℃ で 30 分攪拌して、固形分 31.6% の水分散型ポリウレタン組成物 No. 3 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 48000 であった。

#### 【0053】

〔製造実施例 4〕水分散型ポリウレタン組成物 No. 4 の製造

分子量 1000 の 1, 6-ヘキサンジオールから得られるポリカーボネートジオール 0.34 モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 1.0 モル部、ジメチロールプロピオン酸 0.36 モル部、これらの全質量の 40 質量% の N-メチル-2-ピロリドン を反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125℃ で 2 時間反応させ、プレポリマーを得た。シリコン系消泡剤 SE-21 (ワッカーシリコン社製) 0.05 g、トリエチルアミン 5.00 g、エチレンジアミン 0.62 g、モノエタノールアミン 2.16 g を溶解した 120 g の水に、上記で得られたプレポリマー 100 g を 15 分で滴下した。さらに IR 測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで、40℃ で 30 分攪拌して、固形分 31.7% の水分散型ポリウレタン組成物 No. 4 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 17000

であった。

#### 【0054】

[製造実施例 5] 水分散型ポリウレタン組成物 No. 5 の製造

分子量 1000 の 1, 6-ヘキサジオールから得られるポリカーボネート 0.12 モル部、メラミン 0.16 モル部、ジメチロールプロピオン酸 0.27 モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 1.0 モル部、これらの全質量の 60 質量% の N-メチル-2-ピロリドン を反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125℃ で 2 時間反応させた後にトリエチルアミン 0.27 モル部を加え、更に 1 時間攪拌してプレポリマーを得た。シリコン系消泡剤 SE-21 (ワッカーシリコン社製) 0.05 g を溶解した 117 g の水に、上記で得られたプレポリマー 100 g を 15 分で滴下した。その後、エチレンジアミン 1.2 g、モノエタノールアミン 1.2 g、アジピン酸ジヒドラジド 1.3 g を加え、さらに、IR 測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで 40℃ で攪拌して、固形分 29.0% の水分散型ポリウレタン組成物 No. 5 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量について、溶媒に DMSO に用いた以外は、上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 200000 であった。

#### 【0055】

[比較製造例 1]

分子量 2000 のポリカーボネートジオールに換えて分子量 2000 のアジピン酸と 1, 6-ヘキサジオールから得られるポリエステルジオールを用い、他は上記実施例 2 と同様の配合、操作により、固形分 32.2% の水分散型ポリウレタン組成物比較 1 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 30000 であった。

#### 【0056】

[比較製造例 2]

分子量 2000 のポリカーボネートジオールに換えて分子量 2000 のテレフタル酸と 1, 6-ヘキサジオールから得られるポリエステルジオールを用い、他は上記実施例 2 と同様の配合、操作により、固形分 32.1% の水分散型ポリウレタン組成物比較 2 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 30000 であった。

#### 【0057】

[比較製造例 3]

分子量 2000 のポリカーボネートジオールに換えて分子量 2000 のポリエチレングリコールを用い、他は上記実施例 2 と同様の配合、操作により、固形分 32.2 の水分散型ポリウレタン組成物比較 3 を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記製造実施例 1 と同様に測定したところ 30000 であった。

#### 【0058】

[評価例 1] 密着性評価

電着塗装された鋼板に、製造実施例 No. 1~4、製造比較例 No. 1~3 を塗布し、150℃ で 30 分加熱して 25  $\mu$ m の塗膜層を作成し、得られた試験片を塗装面を外側にし、90℃ 折り曲げ加工を行った。加工部の塗膜について、ルーペによるヒビ割れの観察及びセロハンテープを圧着させた後、セロハンテープを剥がした時の塗膜のハガレにより評価した。結果を表 1 に示す。なお、密着性の評価は、ヒビ、ハガレのないものを○とし、ヒビが観察されたものを三角とし、ハガレがあったものを×とした。結果を表 1 に示す。

#### 【0059】



【表 1】

N o .	水分散型 ポリウレタン組成物	密着性
評価例 1-1	No.1	○
評価例 1-2	No.2	○
評価例 1-3	No.3	○
評価例 1-4	No.4	○
比較評価例 1-1	比較 1	×
比較評価例 1-2	比較 2	×
比較評価例 1-3	比較 3	×

## 【0060】

[評価例 2] 物性測定

上記製造実施例 1～4 及び比較製造例 1～3 で得られた水分散型ポリウレタン組成物を用いて、厚さ 150  $\mu$ m のダンベル形状 2 号テストピースを、25℃、12 時間の乾燥後 120℃で 1 時間の熱硬化により成形した作成した。このテストピースを用いて、テストスピード 500 mm/分、スパン間 40 mm の条件での 25℃における引っ張り試験による抗張力と伸び率を測定した。

## 【0061】

【表 2】

N o .	水分散型 ポリウレタン組成物	抗張力 (MPa)	伸び率 (%)	抗張力/伸び率
評価例 2-1	No.1	17.5	500	0.035
評価例 2-2	No.2	31.0	370	0.084
評価例 2-3	No.3	41.0	385	0.106
評価例 2-4	No.4	30.0	173	0.173
比較評価例 2-1	比較 1	5.0	300	0.017
比較評価例 2-2	比較 2	6.3	390	0.016
比較評価例 2-3	比較 3	5.0	320	0.016

## 【0062】

[評価例 3] 水性中塗塗料の製造及び耐チップング評価

加熱装置、攪拌機、窒素導入管および分留塔を有する反応容器にネオペンチルグリコール 348 質量部、トリメチロールプロパン 150 質量部、アジピン酸 128 質量部および無水フタル酸 435 部を反応容器に入れ、220℃で 5 時間反応させたのち、無水トリメリット酸 42 質量部添加し、160℃で 1 時間反応させた。さらに、この反応物に  $\epsilon$ -カプロラクトン 88 質量部およびドデシルベンゼンスルホン酸 1 質量部を加え、150℃で 3 時間反応させて、重量平均分子量約 12,000、酸価 25、水酸基価 110 のポリ

エステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂 1, 0 0 0 質量部（固形分量として、以下同様）、ジメチルアミノエタノール 4 0 質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体のアダクト物（6 官能）のブロックポリイソシアネート化合物 4 1 0 質量部、ジブチル錫ジラウレート 1 4 質量部、酸化チタン白顔料 1, 4 0 0 質量部およびカーボンブラック 2 0 質量部を脱イオン水 1, 8 0 0 部に混合分散して水性ポリエステル樹脂塗料を得た。

【0 0 6 3】

上記で得た水性ポリエステル樹脂塗料と上記の製造実施例で得た水分散型ポリウレタン組成物 No. 1～4 を質量比 7 5 : 2 5 の割合で混合して水性塗料 1～4 を調製した。同様の配合で上記比較製造例 1 で得た水分散型ポリウレタン比較 1 を用いて比較用水性塗料を調整した。水性塗料 No. 1～4、比較用水性塗料及び水分散性ポリウレタン組成物を添加しない水性ポリエステル樹脂塗料を電着塗装された鋼板にスプレー塗布し、1 5 0℃で 3 0 分加熱して 2 5  $\mu$ m の塗膜層を作成し、更にこの上に、アミラックホワイト（関西ペイント（株）製）をスプレー塗布し 1 4 0℃3 0 分加熱して 3 5  $\mu$ m の塗膜層を作成し 3 層塗装鋼板を作成した。得られた試験片を - 2 5℃に冷却し、飛石試験機（スガ試験機社製）を用いて、1 0 0 g 7 号碎石を 3 . 5 k g / c m<sup>2</sup> の空気圧で噴射して距離 4 0 c m、進入角 6 0℃で耐チップング性の評価を行った。結果を表 3 に表す。

【0 0 6 4】

【表 3】

No.	塗 料	水分散性 ポリウレタン組成物	耐チップング 評価
評価例 3-1	水性塗料 No.1	No.1	ハガレナシ
評価例 3-2	水性塗料 No.2	No.2	ハガレナシ
評価例 3-3	水性塗料 No.3	No.3	ハガレナシ
評価例 3-4	水性塗料 No.4	No.4	ハガレナシ
比較評価例 3-1	水性ポリエステル樹脂塗料	—	上層ハガレ
比較評価例 3-2	比較用水性塗料	比較 No.1	上層ハガレ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗膜の下地密着性と塗膜物性が良好であり、塗料に対して十分な耐衝撃性付与効果を示す、自動車中塗塗料の部材として好適な水分散型ポリウレタン組成物を提供すること。

【解決手段】 ジイソシアネートを必須成分とし、他のポリイソシアネート化合物を任意成分としてなるポリイソシアネート成分(a)、平均分子量 5 0 0 ~ 5 0 0 0 のポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールを必須成分とし、他のポリオール化合物を任意成分としてなるポリオール成分(b)、モノアミン化合物を必須成分とし、ジアミン化合物を任意成分としてなるアミン成分(c)、カルボキシル基中和剤成分(d)及び水(e)から得られる水分散型ポリウレタン組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 0 4 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 3 8 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

氏 名

旭電化工業株式会社